

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

25173W/15 OSAKA SODA CO.	J01	OSAS 291276 17 5086 438	FI-EI, J3-B 2 62
29.12.70-JA-124107 (13.03.75) 801d-53 801-01/08 C256-01/36 Sepp mercury from gases using anion exchange resin - on which an iodine cpd. has been adsorbed			column (diam. 20mm.) contg. 50g. a cationic exchange resi (adsorbing rate 17%). H ₂ gas contg. 7,500 µg/M ³ Hg is passed through the column at a space velocity of 800 /hr. The Hg concn. in the discharged gas is 2µg/M ³ after 10 hrs 4 µg/M ³ after 90 hrs. and 10 µg/M ³ after 250 hrs. (3 pp.).
A gas contg. a small amt. of Hg is contacted with a cationic exchange resin, on which is adsorbed an I cpd. and opt. I ₂ .			
<u>ADVANTAGE</u>			
The concn. of Hg in the gas is decreased.			
<u>DETAILS</u>			
The I cpd. may be Al, Zn, Sr, ferrous, Na, Ni, Mg, Li, tetraethylammonium, methylene, α-naphthalene, o-phenol or benzene iodide. The resin may have exchange groups such as: -N(CH ₃) ₃ +X ⁻ , -N(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₄ OH)+X ⁻ , -N(R) ₂ -NHR, -NH ₂ or -N(CH ₃) ₂ , where X is, e.g. Cl or OH and R is alkyl, and has adsorbing ability in aq. and non-aq. media. The I cpd. and opt. I ₂ are dissolved in water or an organic solvent and poured into a column contg. the resin. The gas, e.g. H ₂ , air, N ₂ or HCl, contg. 1,000-40,000 µg/M ³ Hg is passed into the column at a space velocity of 200-4,000 /hr. and the Hg concn. is reduced to less than 10 µg/M ³ .			
<u>EXAMPLE</u>			
A soln. of 43g. NaI in 500 ml. water is passed through a			25173W

AU 1305 47503

JP 350006438 A

MAR 1975

MAR

1975

JAPAN
GROUP. 176.....
CLASS. 55.....
RECORDED

許 庁

①特許出願公

01 D 53/00
25 B 1/3613(7) A 11
15 F 212.123

特 許 公 報

昭50-6438

④公告 昭和50年(1975)3月13日

発明の数 1

(全 3 頁)

1

④ガス中の水銀除去方法

①特 願 昭45-124107

②出 願 昭45(1970)12月29日

⑦発 明 者 横田範之

芦屋市平田町3の3

同 徳田晋吾

西宮市北口町19の9

同 伊藤嘉朗

尼崎市元浜町2の81

同 松下宏師

尼崎市西大島字流作676の1

⑦出 願 人 大阪曹達株式会社

大阪市西区江戸堀1の53

(公害防止関連技術)

発明の詳細な説明

本発明はガス中に含まれる微量の水銀を除去する方法に関する。

例えば水銀法アルカリ塩電解で得られる水素ガス中には水銀を含み、これは微量でも有機化合物の接触還元等に水素を使用する際、触媒毒となるため、あらかじめ実質的に除去しておくことが要求される。

このような場合、水銀の除去方法としては水素を液体アンモニアの真空蒸発により-40℃に冷却してある堅型の管型冷却器に送り冷却し、水銀を微粒子に凝縮して除く深冷凝縮法、あるいは水銀蒸気を含むガスを3~5kg/cm²の圧力の下に-30℃以下に冷却して除去する方法があるが、いずれも気体冷却のため膨大な冷凍設備を必要とする。さらにモレキュラーシーブ又は活性炭により選択的に吸着させる方法、あるいは水銀を含むガスを活性炭または酸化アルミニウム上で硫化水銀と硫黄の混合物と接触させる方法があるが前者は比較的能率の悪い欠点があり、又後者は微量な水銀分が完全には吸着されない欠点がある。又化学

2

的方法として塩素水と水銀含有水素ガスを接触させて、水銀塩化物として除去する方法が知られているが操作時の調節が難しく余分の塩素によりガスを再汚染する欠点がある。又オゾン処理による除去方法も考案されているが後処理の静電分離又は機械的ろ過に難点がある。

本発明は以上の難点を解決するものであつて水銀との反応性に富むヨウ素化合物単独あるいはこれとヨウ素を利用し、加うるにそれらの特異な吸着性を示す陰イオン交換樹脂を併用して、容易にかつ有効にガス中の水銀を除去する方法を提供するものである。

すなわち本発明は、ヨウ素化合物、又はこれらとヨウ素の混合物を吸着せしめた陰イオン交換樹脂に水銀を含むガスを接触せしめることを特徴とするガス中の水銀除去方法である。

このようなヨウ素化合物としては、ヨウ化アルミニウム、ヨウ化亜鉛、ヨウ化カリウム、ヨウ化アンモニウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化コバルト、ヨウ化ストロンチウム、ヨウ化鉄(II)、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化ニッケル、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化リチウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化メチレン、 α -ヨードナフタリン、0-ヨードフェノール、ヨードベンゼンなどが上げられる。

又本発明に用いられる陰イオン交換樹脂としては、その母体に、 $-N(CH_3)_3^+X^-$ 、 $-N(CH_3)_2(C_2H_4OH)^+X^-$ 、 $-N(R)_2-NHR$ 、 $-NH_2$ と $-N(CH_3)_2$ 、 $[XはCl^-、OH^-などの陰イオンを表わし、RはCH_3、C_2H_5などのアルキル基を表わす]$ の如き交換基を有するものが適当である。

本発明に用いる陰イオン交換樹脂は水溶媒系、非水溶媒系のいずれにおいても吸着能を有するものが用いられる。

本発明方法を実施するためには、あらかじめ上記ヨウ素化合物、又はこれらとヨウ素の混合物を

95/124

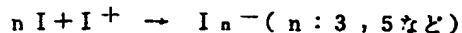
3

水又は有機溶媒に溶解させて、陰イオン交換樹脂の充填層に流下させることにより充分樹脂にヨウ素化合物、又はこれらとヨウ素の混合物を吸着させて後水銀を含むガスを通ずればよい。本来陰イオン交換樹脂には水溶液系においてヨウ素イオンとして吸着されるものであるが、エタノールの如き有止溶媒には前記ヨウ素化合物のうち例えばヨウ化ナトリウム、ヨウ化メチレンなどはよく溶解し、陰イオン交換樹脂に吸着される、このような場合を含めて、本発明方法におけるヨウ素化合物とはヨウ素イオンになりえて陰イオン交換樹脂にイオン吸着されるものである。

本発明方法は水素以外のガス、たとえば空気、窒素、塩酸ガスなどにも適用しうる。

なおヨウ素分の陰イオン交換樹脂に対する吸着量は樹脂重量の5~95%が適当である。

ここで云うヨウ素分とは、例えばヨウ化カリウムのみを含む溶液、あるいはヨウ素とヨウ化カリウムとの混合溶液中で陰イオン交換樹脂にそれらを吸着せしめた場合、吸着された全ヨウ素を意味するものである。又実施例において重量当りに対し吸着されたヨウ素分が大きい値を示している場合があるが、これは単にヨウ素イオンの吸着量が大きいのみでなく、例えばヨウ素とヨウ化カリウムの混合溶液中では、下記に示す反応式の如きポリヨウ素イオンが生成し、よく吸着されるものである。



このようにして、水銀約1,000~4,000 $\mu g/m^3$ (μg は mg の1,000分の1) を含むガスを空間速度200~4,000 l/Hr で充填層に流通せしめると排出ガス中の水銀濃度は10 $\mu g/m^3$ 以下に減少する。

ヨウ素化合物、又はこれらとヨウ素の混合物を吸着した陰イオン交換樹脂とガス中における水銀との反応機構は明らかではないが、最終的には陰イオン交換樹脂上に吸着されたヨウ素分が水銀と反応してこれを捕促するものと思われる。

本発明に使用する、ヨウ素イオンを吸着した陰イオン交換樹脂はきわめてその製法が簡単であり、かつヨウ素分としてきわめて多く吸着するために水銀に対する吸着能もすぐれ、長時間の連続使用に耐えるものである。

以下示す比較例および実施例において水銀濃度

4

の測定方法は次の如くである。すなわち充填層の通過前のガス中の水銀濃度(100~10,000 $\mu g/m^3$)の分析は、北川式ガス検知管(ヨウ化第一銅を吸着せしめたシリカゲル粉を入れたガラス管に被検ガスを流し、そのシリカゲル粉の変色域の長さにより水銀濃度を測定する)により行つた。また充填層通過後のガス中の微量水銀濃度(1~10 $\mu g/m^3$)の分析は、硫酸一過マンガン酸カリ混合水溶液中に被検ガスを導き、水銀分を吸収せしめ、その吸収液に還元剤を加えて空気でバブリングを行い、水銀を金属蒸気として気化せしめ253.7 m μ の紫外域での吸光光度を測定した。

比較例 1

粒度15~50メツシュの-N(CH₃)₃ + Cl⁻基を有する陰イオン交換樹脂(商品名DIAION・SA11A・三菱化成社製)50gを内径20mm/mのガラス管に充填し、水銀12,000 $\mu g/m^3$ の水素ガスを空間速度460 l/Hrで流通せしめたところ排出ガス中の水銀濃度を1時間後に測定したところ12,000 $\mu g/m^3$ であつた。

実施例 1

粒度15~50メツシュの-N(CH₃)₃ + Cl⁻基を有する陰イオン交換樹脂(商品名DIAION・SA11A・三菱化成社製)50gを内径20mm/mのガラス管に充填し、ヨウ化ナトリウム43gを溶解した水溶液500mlを流下せしめて陰イオン交換樹脂に充分吸着せしめたところ、樹脂重量当りのヨウ素分の吸着量は約17%であつた。このヨウ化ナトリウム吸着陰イオン交換樹脂に水銀含量7,500 $\mu g/m^3$ の水素ガスを空間速度800 l/Hrで流通せしめたところ排出ガス中の水銀濃度は10時間後で2 $\mu g/m^3$ 、90時間後で4 $\mu g/m^3$ 、250時間後で10 $\mu g/m^3$ であつた。

実施例 2

粒度15~50メツシュの-N(CH₃)₂(C₂H₄OH)⁺Cl⁻基を有する陰イオン交換樹脂(商品名DIAION・SA21A三菱化成社製)50gを内径20mm/mのガラス管に充填し、ヨウ化カリウム90gとヨウ素60gを溶解した水溶液1,200mlを流下せしめて陰イオン交換樹脂に充分吸着せしめたところ樹脂重量当りのヨウ素分の吸着量は約90%であつた。

5

6

このヨウ素分を吸着した陰イオン交換樹脂に水銀含量 $5,500 \mu g/m^3$ の水素空間速度 $1,500 l/Hr$ で流通せしめたところ排出ガス中の水銀濃度は10時間後で $3 \mu g/m^3$ 、90時間後で $5 \mu g/m^3$ 、250時間後で $9 \mu g/m^3$ であった。

実施例 3

粒度 $15 \sim 40$ メッシュの $-N(CH_3)_2$ (C_2H_4OH) + Cl^- 基を有する陰イオン交換樹脂 (商品名 DIAION・SA21A 三菱化成社製) $50g$ を内径 $20m/m$ のガラス管に充填し、ヨウ化コバルト $50g$ とヨウ化テトラエチルアンモニウム $10g$ を溶解した水溶液 $500ml$ を流下せしめて陰イオン交換樹脂に充分吸着せしめたところ樹脂重量当りのヨウ素分の吸着量は約 15% であった。このヨウ素分を吸着した陰イオン交換樹脂に水銀含量 $6,000 \mu g/m^3$ の水素を空間速度 $700 l/Hr$ で流通せしめたところ排出ガス中の水銀濃度は10時間後で $4 \mu g/m^3$ 、90時間後で $5 \mu g/m^3$ 、250時間後で $9 \mu g/m^3$ であった。

実施例 4

粒度 $15 \sim 50$ メッシュの $-N(CH_3)_2$ 基

を有する陰イオン交換樹脂 (商品名 Dowex-3 ダウケミカル社製) $50g$ を内径 $20m/m$ のガラス管に充填し、ヨウ化ナトリウム $60g$ とヨウ素 $40g$ を溶解したエタノール $1,000ml$ を流下せしめて陰イオン交換樹脂に充分吸着せしめたところ樹脂重量当りのヨウ素分の吸着量は約 60% であった。このヨウ素分を吸着した陰イオン交換樹脂に水銀含量 $400 \mu g/m^3$ の塩酸ガスを空間速度 $350 l/Hr$ で流通せしめたところ排出ガス中の水銀濃度は10時間後で $4 \mu g/m^3$ 、90時間後で $7 \mu g/m^3$ 、250時間後で $10 \mu g/m^3$ であった。

⑦特許請求の範囲

1 ヨウ素化合物、又はこれらとヨウ素の混合物を吸着せしめた陰イオン交換樹脂に水銀を含むガスを接触せしめることを特徴とするガス中の水銀除去方法。

20 ⑧引用文献

米国特許 3194629

Chemical Abstracts 67巻 39763j